

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開平 10-81873

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-81873

(43) 【公開日】 平成 10 年 (1998) 3 月 31 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1998 (1998) March 31 day

(54) 【発明の名称】 撥水撥油剤組成物

(54) [Title of Invention] WATER AND OIL REPELLANT COMPOSITION

(51) 【国際特許分類第 6 版】 C09K 3/18 102  
D06M 13/50 15/64  
3

(51) [International Patent Classification 6th Edition] C09K 3/18 102 D06M 13/50 15/64

【FI】 C09K 3/18 102 D06M 13/50  
50 15/643  
13/50

[FI] C09K 3/18 102 D06M 13/50 15/643 15

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 2

[Number of Claims] 2

【出願形態】 FD

[Form of Application] Floppy disk

【全頁数】 6

[Number of Pages in Document] 6

(21) 【出願番号】 特願平 8-255405

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8-255405

(22) 【出願日】 平成 8 年 (1996) 9 月 5 日

(22) [Application Date] 1996 (1996) September 5 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 000002060

[Applicant Code] 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

[Name] SHIN-ETSU CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-057-0064)

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Otemachi 2-6-1

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 山口 浩一

[Name] Yamaguchi Hirokazu

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地  
10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研  
究所内[Address] Inside of Gunma Prefecture Usui-gun Matsuida-machi  
Oaza Hitomi 1 10 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) Silicon Electronic Materials Research Laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 木下 博文

[Name] Kinoshita Hirofumi

【住所又は居所】群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地  
10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

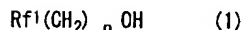
(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【課題】低温でキュアリングしても、優れた撥水撥油性を発揮する水分散型フッ素系撥水撥油剤組成物の提供。

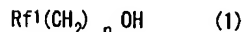
【解決手段】(A) 水分散型フッ素系撥水撥油剤、及び(B) 一般式(1) :



(式中、Rf<sup>1</sup>は炭素数4～6のパーフルオロアルキル基又は炭素数4～25のパーフルオロポリエーテル基であり、nは1～6の整数である)で表される含フッ素アルコールを含有する撥水撥油剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 水分散型フッ素系撥水撥油剤、及び(B) 一般式(1) :



(式中、Rf<sup>1</sup>は炭素数4～6のパーフルオロアルキル基又は炭素数4～25のパーフルオロポリエーテル基であり、nは1～6の整数である)で表される含フッ素アルコールを含有する撥水撥油剤組成物。

【請求項2】前記成分(A)の水分散型フッ素系撥水撥油剤が、含フッ素(メタ)アクリル酸エステルと(メタ)アクリル酸エステルとの共重合体である請求項1に記載の撥水撥油剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水分散型のフッ素系撥水撥油剤組成物に関し、特に詳しくは含フッ素アル

[Address] Inside of Gumma Prefecture Usui-gun Matsuida-machi Oaza Hitomi 1 10 Shin-Etsu Chemical Co. Ltd. (DB 69-057-0064) Silicon Electronic Materials Research Laboratory

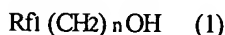
(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] Curing doing with low temperature, offer of water-dispersing type fluorine type water and oil repellant composition which shows the water and oil repellency which is superior.

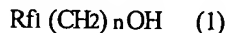
[Means of Solution] (A) Water-dispersing type fluorine type water and oil repellant, and (B) General Formula (1) :



Water and oil repellant composition which contains fluorine containing alcohol which is displayed with (In Formula, Rf<sup>1</sup> is perfluoroalkyl group of carbon number 4 to 6 or perfluoropolyether group of the carbon number 4 to 25, n is integer of 1 to 6. ).

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Water-dispersing type fluorine type water and oil repellant, and (B) General Formula (1) :



Water and oil repellant composition which contains fluorine containing alcohol which is displayed with (In Formula, Rf<sup>1</sup> is perfluoroalkyl group of carbon number 4 to 6 or perfluoropolyether group of the carbon number 4 to 25, n is integer of 1 to 6. ).

[Claim 2] Water-dispersing type fluorine type water and oil repellant of aforementioned component (A), water and oil repellant composition which is stated in the Claim 1 which is a copolymer of fluorine containing (meth)acrylic acid ester and (meth) acrylic acid ester.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards fluorine type water and oil repellant composition of water-

コールを含み、低温キュアー性に優れる該組成物に関する。

[0002]

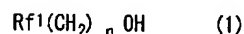
【従来の技術】従来、パーフルオロアルキル基を含有した共重合体からなる水分散型の撥水撥油剤が知られている。これらの撥水撥油剤が繊維処理剤として用いられる際には、その塗布後に、一般に加熱加工（キュアリング）される。このキュアリング温度が、通常、150℃以上であれば、撥水撥油性に優れた繊維が得られる。しかし、キュアリング温度が低い（例えば100℃以下）と、同等の性能を有する繊維を得ることができない。このため、ウール、シルク、新合成繊維のような高温での熱処理が困難な素材に対しては、十分な効果が得られないという欠点があった。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の課題は、低温でキュアリングしても、優れた撥水撥油性を発揮する水分散型フッ素系撥水撥油剤組成物を提供することにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来技術の問題点の認識に基づいて、種々の検討を重ねた結果、特定の造膜助剤を含むフッ素系撥水撥油剤組成物が、繊維の表面で容易に造膜され、低温キュアリングしても高い撥水撥油性を発揮することを見出した。すなわち、本発明は、(A) 水分散型フッ素系撥水撥油剤、及び(B) 一般式(1)：



（式中、 $\text{Rf}^1$ は炭素数4～6のパーフルオロアルキル基又は炭素数4～25のパーフルオロポリエーテル基であり、 $n$ は1～6の整数である）で表される含フッ素アルコールを含有する撥水撥油剤組成物を提供するものである。

[0005]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 水分散型フッ素系撥水撥油剤

dispersing type, especially details including the fluorine containing alcohol, regard said composition which is superior in low temperature curing property.

[0002]

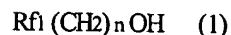
[Prior Art] Until recently, water and oil repellent of water-dispersing type which consists of copolymer which contains perfluoroalkyl group is known. These water and oil repellent case where it is used as fiber treatment agent, after the applying, hot fabrication (curing) it is done generally. If this curing temperature, usually, is 150℃ or higher, fiber which is superior in water and oil repellency is acquired. But, curing temperature is low, (for example 100℃ or below) with, fiber which possesses equal performance cannot be acquired. Because of this, there was a deficiency that sufficient effect is not acquired vis-a-vis material where heat treatment with high temperature like wool, the silk and new synthetic fiber is difficult.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention] Then, problem of this invention, curing doing with low temperature, is to offer water-dispersing type fluorine type water and oil repellent composition which shows water and oil repellency which is superior.

[0004]

[Means to Solve the Problems] As for these inventors, as for result of repeating various examination on the basis of recognition of problem of Prior Art, fluorine type water and oil repellent composition which includes specific film forming auxiliary agent, making film was done easily with the surface of fiber, low temperature curing did and discovered fact that the high water and oil repellency is shown. As for namely, this invention, (A) water-dispersing type fluorine type water and oil repellent, and (B) General Formula (1) :



It is something which offers water and oil repellent composition which contains fluorine containing alcohol which is displayed with (In Formula,  $\text{Rf}^1$  is perfluoroalkyl group of carbon number 4 to 6 or perfluoropolyether group of the carbon number 4 to 25,  $n$  is integer of 1 to 6. ).

[0005]

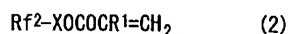
[Embodiment of Invention] Below, this invention is explained in detail.

(A) Water-dispersing type fluorine type water and oil repellent

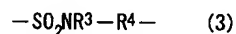
本発明の組成物に使用する水分散型のフッ素系撥水撥油剤とは、含フッ素有機樹脂が水性媒体中に分散されているエマルジョンを意味する。該水分散型フッ素系撥水撥油剤には、フッ素系繊維処理剤等として従来公知のもの（例えば含フッ素アクリル樹脂又は含フッ素メタクリル樹脂）を特に制限なく使用でき、好ましくは含フッ素（メタ）アクリル酸エステルと（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体である。以下に、含フッ素（メタ）アクリル酸エステルと（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体を説明する。

#### 含フッ素（メタ）アクリル酸エステル

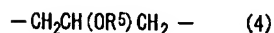
含フッ素（メタ）アクリル酸エステルは、フルオロアルキル基を有するアクリル酸エステル及びフルオロアルキル基を有するメタクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種である。該エステルは、共重合体に撥水撥油性を付与するための単量体単位である。含フッ素（メタ）アクリル酸エステルは、例えば一般式(2)：



〔式中、 $\text{Rf}^2$ はフルオロアルキル基であり、 $\text{R}^1$ は水素原子又はメチル基であり、 $\text{X}$ はアルキレン基、一般式(3)：

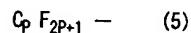


（式中、 $\text{R}^3$ は水素原子又はアルキル基であり、 $\text{R}^4$ はアルキレン基である）で表される基、及び一般式(4)：



（式中、 $\text{R}^5$ は水素原子又はアシル基である）からなる群から選ばれる二価の有機基である〕で示されるものが挙げられる。

【0006】前記 $\text{Rf}^2$ で示されるフルオロアルキル基としては、例えば一般式(5)：

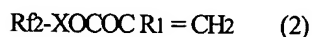


（式中、 $p$ は3～20の整数、好ましくは6～12の整数である）で表される直鎖状若しくは分岐状のパーフルオロアルキル基、又はこれらの基のフッ素原子の一部が水素原子若しくは塩素原子で置換されたフルオロアルキル基が挙げられ、これらの中ではパーフルオロアルキル基が好ましい。該フルオロアルキル基の具体例としては、CF

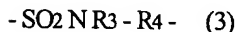
Fluorine type water and oil repellent of water-dispersing type which is used for composition of this invention, the emulsion where fluorine containing organic resin is dispersed in aqueous medium is meant. To said water-dispersing type fluorine type water and oil repellent, without especially restriction as fluorine type fiber treatment agent etc be able to use thing (for example fluorine containing acrylic resin or fluorine containing methacrylate resin) of prior public knowledge, it is a copolymer of preferably fluorine containing (meth)acrylic acid ester and the (meth) acrylic acid ester. Below, copolymer of fluorine containing (meth)acrylic acid ester and (meth) acrylic acid ester is explained.

#### Fluorine containing (meth)acrylic acid ester

Fluorine containing (meth)acrylic acid ester is at least 1 kind which is chosen from group which consists of acrylic acid ester which possesses fluoroalkyl group and methacrylic acid ester which possesses the fluoroalkyl group. said ester is monomer unit in order to grant water and oil repellency to copolymer. As for fluorine containing (meth)acrylic acid ester, for example General Formula (2) :



(In Formula,  $\text{Rf}^2$  to be fluoroalkyl group,  $\text{R}^1$  to be hydrogen atom or methyl group, as for  $\text{X}$  alkylene group and general formula (3) :

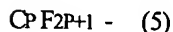


Are displayed with (In Formula,  $\text{R}^3$  is hydrogen atom or alkyl group,  $\text{R}^4$  is alkylene group.) group, and general formula (4) : which



It is a organic group of divalent which is chosen from group which consists of (In Formula,  $\text{R}^5$  is hydrogen atom or acyl group.) with you can list those which are shown.

[0006] As fluoroalkyl group which is shown with aforementioned  $\text{Rf}^2$ , for example general formula (5) :



Straight or branched perfluoroalkyl group and which are displayed with (In Formula,  $p$  integer of 3 to 20, is integer of the preferably 6 to 12.) or you can list fluoroalkyl group where portion of fluorine atom of these bases is substituted with hydrogen atom or chlorine atom, among these perfluoroalkyl group is desirable. As embodiment of said fluoroalkyl group,

$3(\text{CF}_2)_4-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_3-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_5-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_{10}-$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_{10}-$  及び  $\text{CF}_2\text{Cl}(\text{CF}_2)_{10}-$  が挙げられる。

【0007】前記式(2)中のXで示される二価の有機基のうちのアルキレン基としては、例えば炭素数が、通常、1~10、好ましくは1~4の直鎖状又は分岐状のものが挙げられ、具体的にはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、2-メチルプロピレン基等が挙げられる。

【0008】前記一般式(3)中の $\text{R}^3$ で示されるアルキル基は、炭素数が、通常、1~10、好ましくは1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。前記一般式(3)中の $\text{R}^4$ は、前記Xとして例示したアルキレン基と同様に、炭素数が、通常、1~10、好ましくは1~4のものである。

【0009】前記一般式(4)中の $\text{R}^5$ は、炭素数が、通常、1~10のアシル基であり、具体的にはホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、バレリル基等が挙げられる。

【0010】一般式(2)で示される含フッ素(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOC}(\text{CH}_3))\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  及び  $\text{CF}_2\text{Cl}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  が挙げられる。含フッ素(メタ)アクリル酸エステルは、1種単独でもあるいは2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0011】共重合体中の含フッ素(メタ)アクリル酸エステルの含有量は、通常、20重量%以上でよく、好ましくは30~70重量%、特に好ましくは50~70重量%である。

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9-$  and  $(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_3-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_5-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_{10}-$ 、you can list the  $\text{H}(\text{CF}_2)_{10}-$  and  $\text{CF}_2\text{Cl}(\text{CF}_2)_{10}-$ .

[0007] those of straight or branched of 1 to 4 you can list for example carbon number, usually, 1 to 10, desirably as alkylene group among organic group of the divalent which is shown with X in aforementioned Formula (2), can list methylene group, ethylene group, trimethylene group, propylene group, ethyl ethylene group, tetramethylene group, the hexamethylene group and 2-methyl propylene group etc concretely.

[0008] As for alkyl group which is shown with  $\text{R}^3$  in aforementioned general formula (3), carbon number, usually, is alkyl group of straight or branched of the 1 to 10 and preferably 1 to 4, you can list methyl group, ethyl group, propyl group, the isopropyl group, butyl group, isobutyl group, t-butyl group, pentyl group, neopentyl group, the hexyl group, heptyl group, octyl group, nonyl group and decyl group etc concretely. As for  $\text{R}^4$  in aforementioned general formula (3), in same way as the alkylene group which it illustrated as aforementioned X, carbon number, the usually, is things such as 1 to 10 and preferably 1 to 4.

[0009] As for  $\text{R}^5$  in aforementioned general formula (4), carbon number, usually, is acyl group of 1 to 10, you can list formyl group, acetyl group, the propanoyl group, butyryl group and valeryl group etc concretely.

[0010]  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  and  $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CH}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ , the  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  and  $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCO}(\text{CH}_3))\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ , you can list  $\text{H}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  and the  $\text{CF}_2\text{Cl}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  as embodiment of fluorine containing (meth)acrylic acid ester which is shown with General Formula (2). Containing fluorine element (meth) acrylic acid ester or combining 2 kinds or more can also use even with 1 kind alone.

[0011] Content of containing fluorine element (meth) acrylic acid ester in copolymer, the usually, may be 20 weight % or more, it is a preferably 30 to 70 wt% and a particularly preferably 50 to

。含ッ素（メタ）アクリル酸エステルの割合が少なすぎると、本発明の組成物の撥水撥油性が不十分になる場合がある。

#### [0012] (メタ)アクリル酸エステル

(メタ)アクリル酸エステルは、共重合体の重合度を調整するために用いられる。特に、本発明の組成物を繊維処理剤として用いると、撥水撥油性に優れるとともに、ソフトな風合いを持った繊維を得ることができる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば一般式(6)：



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数4～18、好ましくは6～16のアルキル基である)で表される化合物が挙げられる。該(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、n-ブチル(メタ)アクリレート、iso-ブチル(メタ)アクリレート、n-ノニル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレート、iso-ステアリル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、n-ペンタデカ(メタ)アクリレート及びn-ステアリル(メタ)アクリレートが挙げられ、これらの中では、n-ノニル(メタ)アクリレート及びn-ラウリル(メタ)アクリレートが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルは、1種単独あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0013] 共重合体中の(メタ)アクリル酸エステルの含有量は、通常、10重量%以上でよく、好ましくは15～50重量%、特に好ましくは20～40重量%である。(メタ)アクリル酸エステルが少なすぎると、得られる組成物の造膜性が低下し、その結果、撥水撥油性の低温キュア性が不十分になる場合があり、また、本発明の組成物を繊維処理材として用いた場合に、ソフトな風合いが得られない。逆に、(メタ)アクリル酸エステルが多すぎると、撥水撥油性が不十分となる場合がある。

[0014] その他のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体

前記の共重合体は、前記含フッ素(メタ)アクリル酸エステル及び(メタ)アクリル酸エステルのほかに、その他のエチレン性不飽和二重結合を有する単量体単位を含むものでもよい。該単量体単位としては、例えば  $\text{CH}_2=\text{CHCNH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ 、

[0015]

70 wt%. When ratio of containing fluorine element (meth) acrylic acid ester is too small, there are times when water and oil repellency of composition of this invention becomes insufficient.

#### [0012] (meth) acrylic acid ester

(Meta) Acrylic acid ester is used in order to adjust degree of polymerization of copolymer. Especially, as composition of this invention when it uses, as fiber treatment agent it is superior in water and oil repellency, fiber which had soft texture can be acquired. As (meth) acrylic acid ester, for example general formula (6) :



You can list compound which is displayed with (In Formula, R<sup>1</sup> is hydrogen atom or methyl group, R<sup>2</sup> is alkyl group of the carbon number 4 to 18 and preferably 6 to 16. ). As embodiment of said (meth) acrylic acid ester, you can list n-butyl (meth) acrylate, iso-butyl (meth) acrylate, then-nonyl (meth) acrylate, n-lauryl (meth) acrylate, iso-stearyl (meth) acrylate, n-hexyl (meth) acrylate, n-penta-deca (meth) acrylate and n-stearyl (meth) acrylate, among these, n-nonyl (meth) acrylate and n-lauryl (meth) acrylate are desirable. You can use (meth) acrylic acid ester, combining 1 kind alone or two kinds or more.

[0013] Content of (meth) acrylic acid ester in copolymer, usually, may be the 10 weight % or more, it is preferably 15 to 50 wt% and a particularly preferably 20 to 40 wt%. When (meth) acrylic acid ester is too little, film forming property of composition which is acquired decreases, as a result, there are times when low temperature curing property of the water and oil repellent becomes insufficient, in addition, soft texture is not acquired to the case where it uses composition of this invention as fiber processing material. When conversely, (meth) acrylic acid ester is many, there are times when water and oil repellency becomes insufficient.

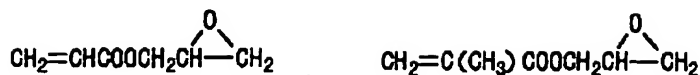
[0014] It possesses other ethylenically unsaturated double bond monomer

Aforementioned copolymer to other than aforementioned fluorine containing (meth) acrylic acid ester and the (meth) acrylic acid ester, may be something which includes monomer unit which possesses other ethylenic unsaturated double bond. As said monomer unit, for example  $\text{CH}_2=\text{CHCNH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$  and  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ ,

[0015]

## 【化 1】

## [Chemical Formula 1]



【0016】  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  (式中、 $a$ は2～50の整数である)若しくは $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_b\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (式中、 $b$ は2～50の整数)で表されるもの; エチレン、塩化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、スチレン、アクリル酸、上記以外のアクリル酸のアルキルエステル、メタクリル酸、上記以外のメタクリル酸のアルキルエステル、ベンジルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルアルキルケトン、ビニルアルキルエーテル、イソプレン、クロロプレン及び無水マレイン酸が挙げられる。このような単量体を適宜に選択することにより、該共重合体の耐久性、溶媒に対する溶解性等の種々の性質を付与することができる。

【0017】前記共重合体の重量平均分子量は、通常、10,000～500,000でよく、好ましくは50,000～200,000である。前記共重合体は、常法に従った乳化重合、すなわち、前記含フッ素(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸エステル、及び必要に応じてその他の原料を、界面活性剤を用いて水性媒体中に乳化させ、重合開始剤を添加して攪拌しながら重合させる方法により得ることができる。前記界面活性剤としては、陰イオン性、陽イオン性又は非イオン性界面活性剤として公知のものを特に制限なく使用することができ、特に陽イオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤との併用が好ましい。前記重合開始剤としては、公知の重合開始剤を使用することができ、例えばジイソプロピルパーオキシジカーボネート等の過酸化化合物; アゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩等のアゾ系化合物; 並びに  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等の過硫酸系化合物が挙げられる。重合時の反応温度は、通常、10～150℃でよく、好ましくは40～100℃である。反応時間は、製造規模、界面活性剤及び重合開始剤の種類に応じて適宜決めればよい。

## 【0018】(B) 含フッ素アルコール

(B) 成分の含フッ素アルコールは、造膜助剤として作用するものであり、得られる組成物の造膜性を促進する成分である。この造膜助剤により、得られる組成物は繊維等の基材の表面に容易に造膜され、その結果、低温キュアリングしても撥水撥油性の高い皮膜(フィルム)が得

[0016]  $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  and  $\text{CH}_2=\text{CHCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a\text{OCOCH}=\text{CH}_2$  (In Formula,  $a$  is integer of 2 to 50.) or those which are displayed with  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_b\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (In Formula, as for  $b$  integer of 2 to 50); alkyl ester of acrylic acid other than ethylene, the vinyl chloride, vinylidene halide, styrene, acrylic acid and description above, the alkyl ester of methacrylic acid other than methacrylic acid and description above, you can list benzyl methacrylate, acrylonitrile, methacrylonitrile, vinyl alkyl ketone, vinyl alkyl ether, isoprene, the chloroprene and maleic anhydride. durability of said copolymer, solubility or other various property for solvent can be granted by selecting this kind of monomer appropriately.

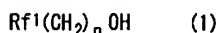
[0017] Weight average molecular weight of aforementioned copolymer, usually, may be the 10,000 to 500,000, it is a preferably 50,000 to 200,000. While emulsion polymerization and namely, aforementioned containing fluorine element (meth)acrylic acid ester which you follow conventional method, (meth)acrylic acid ester, and according to need other starting material, emulsifying in aqueous medium making use of surfactant, adding the polymerization initiator, agitating it can acquire aforementioned copolymer, with the method which you polymerize. As aforementioned surfactant, without especially restriction as the anionic, cationic or nonionic surfactant it can use those of public knowledge, combined use with especially cationic surfactant and nonionic surfactant is desirable. As aforementioned polymerization initiator, it can use polymerization initiator of public knowledge, the for example diisopropyl peroxy dicarbonate or other peroxide; azobisisobutyl amidine dihydrochloride or other azo type compound; and  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  and  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  or other persulfuric acid compound can list. reaction temperature at time of polymerization, usually, may be 10 to 150 °C, it is a preferably 40 to 100 °C. As needed it should have decided reaction time, according to types of the production scale, surfactant and polymerization initiator.

## [0018] (B) Fluorine containing alcohol

(B) Fluorine containing alcohol of component is something which operates as film forming auxiliary agent the fluorine containing component which promotes film forming property of composition which is acquired. By this film forming auxiliary agent, composition which is acquired making film is done easily in surface of fiber or

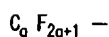
られる。含フッ素アルコール(B)は、常温で液体のものが好ましい。

【0019】含フッ素アルコール(B)は、下記一般式(1)：



(式中、Rf<sup>1</sup>は、炭素数4～6のパーフルオロアルキル基又は炭素数4～25のパーフルオロポリエーテル基であり、nは1～6、好ましくは1～4の整数である)で表される。

【0020】Rf<sup>1</sup>で示される基のうちのパーフルオロアルキル基は、下記一般式：

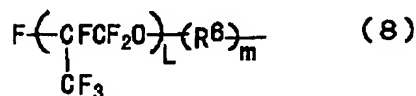


(式中、qは4～6の整数である)で表される直鎖状若しくは分岐状のパーフルオロアルキル基である。qが4未満では、沸点の低すぎる含フッ素アルコールとなり、逆に6を超えると常温で液状のものが得にくい場合がある。該パーフルオロアルキル基としては、例えば CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFCF<sub>2</sub>-、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- 及び (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- が挙げられる。

【0021】また、前記Rf<sup>1</sup>のうちのパーフルオロポリエーテル基としては、例えば下記一般式(8)：

【0022】

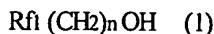
[化2]



【0023】(式中、R<sup>6</sup>は-CF(CF<sub>3</sub>)-、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、又は -CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>- であり、mは0又は1であり、Lは1～7の整数、好ましくは2～4の整数である)で表される。該パーフルオロポリエーテル基の具体例としては、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、F[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>k</sub>- (ここで、kは1～5の整数である)、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)-、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>d</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>d</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-、及びCF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>d</sub>CF(CF<sub>3</sub>)- (ここで、dは1～6の整数である)で示される基が挙げられる。

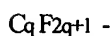
other material, as a result, low temperature curing does and the film (film) where water and oil repellency is high is acquired. As for fluorine containing alcohol (B), those of liquid are desirable with ambient temperature.

[0019] As for fluorine containing alcohol (B), below-mentioned General Formula (1) :



It is displayed with (In Formula, Rf<sup>1</sup> is perfluoroalkyl group of carbon number 4 to 6 or perfluoropolyether group of the carbon number 4 to 25, n is integer of 1 to 6 and preferably 1 to 4. ).

[0020] As for perfluoroalkyl group among group which are shown with Rf<sup>1</sup>, the below-mentioned General Formula :



It is a straight or branched perfluoroalkyl group which is displayed with (In Formula, q is integer of 4 to 6. ). When q under 4, becomes fluorine containing alcohol where boiling point is too low, exceeds 6 conversely there are times when those of the liquid state are difficult to obtain with ambient temperature. As said perfluoroalkyl group, for example CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- , CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- , CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- and (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CFCF<sub>2</sub>- , you can list (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- and (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CF(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>- .

[0021] In addition, as perfluoropolyether group among aforementioned Rf<sup>1</sup>, for example below-mentioned General Formula (8) :

[0022]

[Chemical Formula 2]

[0023] It is displayed with (In Formula, R<sup>6</sup> is -CF(CF<sub>3</sub>)-, -CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, or the -CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-, m is 0 or 1, L integer of 1 to 7, is the integer of preferably 2 to 4. ). As embodiment of said perfluoropolyether group, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- and F[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>k</sub>- (Here, k is integer of 1 to 5. ), you can list group which is shown with CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF(CF<sub>3</sub>)-, the CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>d</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>d</sub>CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>-, and CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O[CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O]<sub>d</sub>CF(CF<sub>3</sub>)- (Here, d is integer of 1 to 6. ).



【0024】一般式(1)で表される含フッ素アルコールの具体例としては、 $C_4F_9CH_2OH$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}CH_2OH$ 、 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ 、

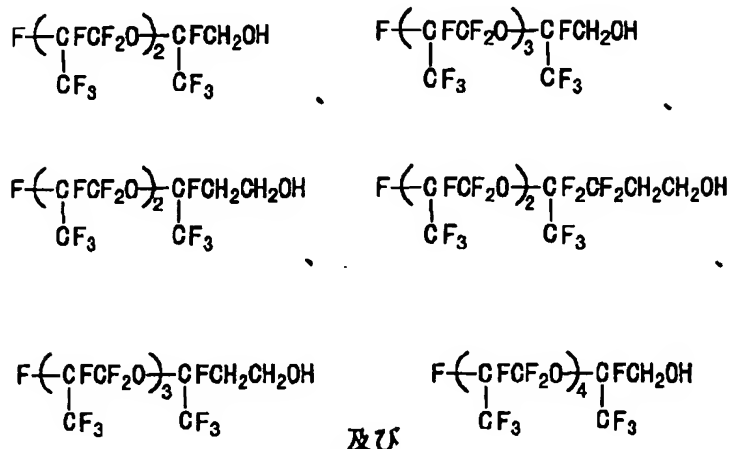
[0024] As embodiment of fluorine containing alcohol which is displayed with General Formula (1), the  $C_4F_9CH_2OH$ ,  $C_4F_9CH_2CH_2OH$ ,  $C_6F_{13}CH_2OH$  and  $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ ,

【0025】

[0025]

【化3】

[Chemical Formula 3]



【0026】で示される化合物が挙げられ、これらの中では、下記式：

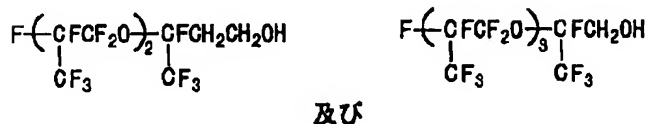
[0026] So be able to list compound which is shown, among these, below-mentioned formula:

【0027】

[0027]

【化4】

[Chemical Formula 4]



【0028】で示されるものが好ましい。これらの含フッ素アルコールは、1種単独でもあるいは2種以上組み合わせてもよい。

[0028] So those which are shown are desirable. Or 2 kinds or more it is possible to combine these fluorine containing alcohol, even with the 1 kind alone.

【0029】本発明の組成物において、(B)成分の配合量は、前記(A)及び(B)成分の種類又は繊維等の基材の種類に応じて適宜決めればよい。具体的には、(B)成分は、(A)成分100重量部当たり、通常、0.5～20重量部でよく、好ましくは1～10重量部である。(B)成分が少なすぎると、得られる組成物の造膜性が劣り、逆に多すぎると、撥水撥油性を妨げる結果となる。

[0029] In composition of this invention, as needed it should have decided compounded amount of (B) component, according to types of aforementioned (A) and (B) component or types of fiber or other material. Concretely, as for (B) component, (A) component per 100 parts by weight, usually, it is possible to be a 0.5 to 20 parts by weight, it is a preferably 1 to 10 parts by weight. When (B) component is too little, film forming property of composition which is acquired being inferior, when it is many conversely, it becomes result which obstructs water and oil repellency.

【0030】その他の添加剤

本発明の組成物には、前記(A)及び(B)成分のほかに、必要に応じてその他の添加剤を使用してもよい。例えば、その他の撥水剤、その他の撥油剤、架橋剤、防虫剤、難燃剤、防シワ剤、帯電防止剤及び柔軟仕上げ剤が挙げられる。

【0031】撥水撥油剤組成物の調製

本発明の組成物を得るには、

- 1) 成分(B)を、予め、前記又はの単量体に溶解した後、これらの単量体を共重合させる方法、
- 2) 成分(A)に成分(B)を添加する方法
- 3) 乳化剤を用いて成分(B)を乳化した後、成分(A)に加える方法

が挙げられ、これらの中では、添加後の安定性の点で、1)の方法が好ましい。また、前記乳化剤としては、例えば陽イオン性又は非イオン性界面活性剤が挙げられる。

【0032】撥水撥油剤組成物の使用方法

本発明の撥水撥油剤組成物は、基材の種類、調整状態に応じて適宜の方法により基材に被覆される。例えば、本発明の撥水撥油剤組成物を、必要に応じて水で希釈した後、浸漬塗布、スプレー等の公知の塗布手段を用いて、基材に塗布する。次いで、撥水撥油剤組成物の被覆された被処理物を熱処理する。該熱処理の条件は、特に限定されない。例えば、80～120℃×30秒～3分間の予備乾燥が行われた後、130～180℃×30秒～3分間のキュアリングが行なわれるが、もちろん、本発明の特徴である、より低温での乾燥も可能である。前記基材は、特に制限されるものではなく、撥水撥油性、防汚性等の付与に優れる点で、繊維、紙、皮革、毛皮及びプラスチックが好ましく、優れた撥水撥油性を発揮する点で、特にウールが好ましい。

【0033】

【実施例】

〔合成例1〕ガラス製反応器(容積1L)中に、下記式

[0030] Other additive

It is possible to composition of this invention, to use according to need other additive for other than aforementioned (A) and (B) component. for example other water repellent, other oil repellent, you can list crosslinking agent, the insecticide, fire retardant, wrinkle-proofing agent, antistatic agent and softener.

[0031] Manufacturing water and oil repellent composition

To obtain composition of this invention,

- 1) component (B), beforehand, description above or after melt in gin monomer, method of copolymerizing these monomer.
- 2) component (B) is added to component (A) method

After emulsifying component (B) 3) making use of emulsifier, i tadds to component (A) method

Is listed, among these, in point of stability after adding, the 1) method is desirable. In addition, you can list for example cationic or nonionic surfactant as aforementioned emulsifier.

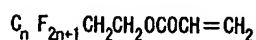
[0032] Method of use of water and oil repellent composition

Water and oil repellent composition of this invention is covered to substrate by appropriate method types of substrate, according to adjusted state. After diluting water and oil repellent composition of for example this invention, with according to need water, it applies to substrate making use of dip coating and spray or other known coated fabric means. matter being treated where next, water and oil repellent composition was covered heat treatment is done. condition of said heat treatment is not limited especially. After preliminary drying of for example 80 to 120 °C X 30 second to 3 min was done, curing of 130 to 180 °C X 30 second to 3 min is done, but of course, it is a feature of this invention, also drying at the temperature which is lower than is possible. Aforementioned substrate is not something which especially is restricted, in point which is superior in water and oil repellency and antisoiling property or other grant, fiber, paper, leather, fur and plastic are desirable, in point which shows water and oil repellency which is superior, the especially wool is desirable.

[0033]

[Working Example(s)]

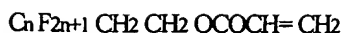
[Synthesis example 1] In glass reactor (volume 1L), below-mentioned formula:



(nは、6～12からなる整数であって、平均値で9である)で示される含フッ素アクリル酸エステル60g、ラウリルメタクリレート40g、造膜助剤A(表1参照)5g、純水347.5g、アセトン40g、陽イオン性界面活性剤〔商品名：フロラードFC-135、住友3M(株)製〕10.0g、及び非イオン性界面活性剤〔商品名：エマルゲン104P、花王(株)製〕2.5gを入れ、さらにアゾビスイソブチルアミジン二塩酸塩0.2gを加えた後、窒素雰囲気下、70℃で5時間撹拌しながら共重合反応させた。得られた共重合体エマルジョンの固形分濃度は21.2%であった。この共重合エマルジョンを組成物1とした。

【0034】〔合成例2～8〕各例において、合成例1の造膜助剤Aの代わりに、それぞれ、造膜助剤B～H(表1参照)を用いた以外は、合成例1と同様の操作にて、組成物2～組成物8を合成した。得られた組成物の固形分濃度を表1に示す。組成物6では、ポリマーが析出した。

【0035】



While fluorine containing acrylic acid ester 60g, lauryl methacrylate 40g and film forming auxiliary agent A (Table 1 reference) 5g which are shown with the (n being a integer which consists of 6 to 12, is 9 with the mean value.), pure water 347.5g, acetone 40g and cationic surfactant (tradename: Fluorad FC-135 and Sumitomo 3M Ltd. make) 10.0g, inserting and nonionic surfactant (tradename: Emulgen 104P and Kao Corporation (DB 69-053-5703) make) 2.5g furthermore after adding azobis isobutyl amidine dihydrochloride 0.2g, under nitrogen atmosphere, 5 hours agitating with 70 °C copolymerization reaction it did. solid component concentration of copolymer emulsion which is acquired was 21.2 %. This copolymer emulsion was designated as composition 1.

[0034] [Synthesis example 2 to 8] In each example, other than respectively, using film forming auxiliary agent B to H (Table 1 reference) in place of film forming auxiliary agent A of synthesis example 1, with operation of being similar to the synthesis example 1, composition 2 to composition 8 was synthesized. solid component concentration of composition which is acquired is shown in the Table 1. With composition 6, polymer precipitated.

[0035]

【表 1】

[Table 1]

No.	造膜助剤	固形分濃度 (%)
組成物 1	A: $F-\left(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}\right)_2\text{CFCH}_2\text{OH}$	21.2
組成物 2	B: $F-\left(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}\right)_2\text{CFCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	20.6
組成物 3	C: $F-\left(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}\right)_3\text{CFCH}_2\text{OH}$	21.5
組成物 4	D: $F-\left(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}\right)_4\text{CFCH}_2\text{OH}$	20.9
組成物 5	E: メタキシレンヘキサフルオリド	19.8
組成物 6	F: フロリナートFC-40 *	3.3 (ポリマー析出)
組成物 7	G: エチレングリコール	21.3
組成物 8	H: 3-メトキシ-3-メチルブタノール	22.2

※フロリナートFC-40 : 住友3M (株) 製パーフロロソルベント

【0036】〔実施例 1～4 及び比較例 1～4〕各例において、表 2 に示す No. の組成物を、水で希釈して固形分濃度 0.5 重量% の処理浴を調製した。この処理浴にウール織物を 1 分間浸漬した後、該ウール織物をマングルで絞り、ウェットピックアップを 80% にした。次いで、予備乾燥及びキュアリングを兼ねる 100 °C × 3 分間の加熱処理を行った。こうして撥水撥油処理されたウール織物の撥水性 (WR) 及び撥油性 (OR) を、それぞれ、JIS L-1092 のスプレー法及び AATCC-TM118-1966 に従い評価した。その結果を表 2 に示す。表 2 中の WR、OR の数値は、いずれも、大きいほど、撥水性又は撥油性が高いことを示す。

[0036] [Working Example 1 to 4 and Comparative Example 1 to 4] In each example, diluting composition of No. which is shown in the Table 2, with water, it manufactured treatment bath of solid component concentration 0.5 wt%. In this treatment bath 1 minute after soaking wool weave, said wool weave with thermangle drawing and wet pick up were designated as 80 %. Next, heat treatment of 100 °C X 3 min which combines preliminary drying and curing was done. In this way, you appraised water repellency oil repellancy water repellency (WR) and oil repellancy (OR) of the wool weave which was treated, respectively, in accordance with spray method and AATCC-TM118-1966 of JIS L-1092. Result is shown in Table 2. WR in Table 2, numerical value of OR, in each case, when the it is large, shows fact that water repellency or oil repellancy is high.

【0037】

[0037]

【表 2】

	組成物No.	WR	OR
実施例 1	組成物 1	1 0 0	5
実施例 2	組成物 2	1 0 0	4
実施例 3	組成物 3	1 0 0	6
実施例 4	組成物 4	1 0 0	4
比較例 1	組成物 5	1 0 0	2
比較例 2	組成物 6	—	—
比較例 3	組成物 7	9 0	1
比較例 4	組成物 8	9 0	2

[Table 2]

【0038】

【発明の効果】本発明の水分散型フッ素系撥水撥油剤組成物は、低温でキュアリングしても、撥水撥油性に優れた皮膜等が得られる。したがって、該組成物は、繊維、紙、皮革、毛皮、プラスチックのような高温加熱のできないものに、撥水撥油性を付与するのに好適である。

[0038]

[Effects of the Invention] As for water-dispersing type fluorine type water and oil repellant composition of this invention, curing doing with low temperature, the film etc which is superior in water and oil repellency is acquired. Therefore, as for said composition, it is ideal in order to grant water and oil repellency to those which cannot do high temperature heating like fiber, paper, the leather, fur and plastic.